

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-330835

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl. C08F220/26
C08F220/28
C08F290/06
C09D133/14

(21)Application number : 06-152661 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1994 (72)Inventor : OKAZAKI EIICHI
OTA HIROYUKI

(54) LOW-VISCOSITY QUICK-CURING (METH)ACRYLATE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain (meth)acrylate composition free from problem of odor due to volatilization, excellent in curing properties, especially curing properties due to irradiation of ultraviolet rays, having low viscosity and excellent in adhesiveness to woods, especially when used as a coating material for wood coating.

CONSTITUTION: This low-viscosity quick-curing (meth)acrylate composition is composed of 97-60wt.% of a (meth)acrylate expressed by the formula CH₂=C (R₁)CO₂(CH₂CH₂O)_nR₂ R₁ is H or CH₃; R₂ is a 1-16C aliphatic hydrocarbon group, an alicyclic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group; (n) is 1-9] and 3-40wt.% of a (meth)acrylate having ≥2 (meth)acryloyl groups, and has -10 to 50°C glass transition temperature of the polymerized and cured material of the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330835

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 220/26	MMV			
220/28	MML			
290/06	MRS			
C 09 D 133/14	PFY			

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

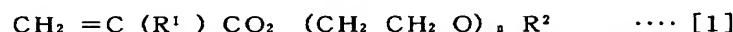
(21)出願番号	特願平6-152661	(71)出願人	000003034 東亞合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成6年(1994)6月10日	(72)発明者	岡崎 栄一 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	太田 博之 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 低粘度速硬化性(メタ)アクリレート組成物

(57)【要約】

【目的】 撃発による臭気の問題がなく、硬化性、特に紫外線照射による硬化性に優れ、低粘度である(メタ)アクリレート組成物、及び特に木材被覆用塗料として使用した場合、木材との密着性に優れる(メタ)アクリレート組成物を提供する。

* 【構成】 下記式[1]で示される(メタ)アクリレート97~60重量%と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート3~40重量%からなり、その重合硬化物のガラス転移温度が-10~50℃である低粘度速硬化性(メタ)アクリレート組成物。



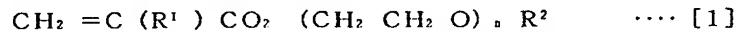
(但し、式[1]において、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素

基又は芳香族炭化水素基、nは1~9の数である。)

1

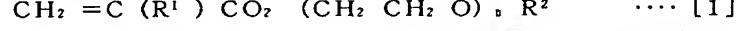
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式〔1〕で示される(メタ)アクリレート97~60重量%と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート3~40重量%か*



(但し、式〔1〕において、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基、nは1~9の数である。)

【請求項2】下記式〔1〕で示される(メタ)アクリレート97~60重量%と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート3~40重量%か*



(但し、式〔1〕において、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基、nは1~9の数である。)

【請求項3】請求項1又は請求項2記載の組成物からなる木材被覆用塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

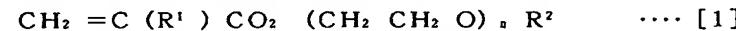
【産業上の利用分野】本発明は、低粘度でありながら優れた硬化性を有する(メタ)アクリレート組成物に関し、特に紫外線により優れた硬化性を示す(メタ)アクリレート組成物に関する。本発明の組成物は、木材被覆用塗料、木材含浸用塗料、紙用艶ニス、プラスチックのコーティング剤、各種UVインキ及び接着剤等の各種産業分野において貰用され得るものであり、特に木材被覆用塗料として有用なものである。なお、本明細書においては、アクリレート及び/又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸と表す。

【0002】

【従来の技術】紫外線硬化型樹脂組成物は、従来の溶剤型樹脂組成物と比較し、その速硬化性により乾燥に要するエネルギーと時間を大幅に減らすだけでなく、乾燥時の省スペース化、さらに環境に悪影響を与える溶剤を少量もしくは全く使用しないため、地球環境にやさしいコーティング剤として年々使用量が増加している。しかしながら、紫外線硬化型樹脂組成物中の溶剤使用量を少量にするかもしくは使用しないで、従来の溶剤型樹脂組成物と同じ方法で該組成物を塗工するためには、該組成物の粘度が高いため、組成物の低粘度化が課題となってくる。

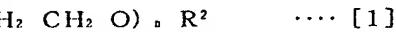
【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、紫外線硬化型樹脂組成物を低粘度化する方法としては、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートのような、比★

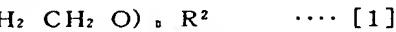


【0006】(但し、式〔1〕において、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基、nは1~9の数

*なりり、その重合硬化物のガラス転移温度が-10~50℃であることを特徴とする低粘度速硬化性(メタ)アクリレート組成物。



※イル基を有する(メタ)アクリレート3~40重量%及び光重合開始剤からなり、その重合硬化物のガラス転移温度が-10~50℃であることを特徴とする低粘度速硬化性紫外線硬化型(メタ)アクリレート組成物。



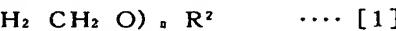
★較的分子量が小さく低粘度の(メタ)アクリレートを組成物に配合することが多かった。しかしながら、このような低分子量(メタ)アクリレートが配合された組成物を塗料として使用する場合、硬化性が遅くなるため作業性が低下したり、硬化時の重合熱で低分子量(メタ)アクリレートが揮発し、排気ダクト内を汚染したり、さらにはこれが大気中に排出され臭気が問題となったり、又低分子量(メタ)アクリレートは皮膚刺激性が高いものが多く、作業環境を悪化させることも多かった。他方、木材の着色、艶出し、艶消し或いは下塗り等の木材に美観を付与する目的で、又は木材の保護、硬度の改善或いは難燃性の付与等の木材に優れた物性を付与する目的で、木材の表面に塗料が塗布される。これらの木材被覆用塗料としては、種々の塗料が使用されているが、上記の問題により、この分野の塗料としても、紫外線硬化型樹脂組成物が使用されてきている。しかしながら、従来の紫外線硬化型樹脂組成物を使用する場合、上記と同様の問題を有する他、木材との密着性に劣るという問題を有していました。本発明者らは、揮発による臭気の問題がなく、硬化性、特に紫外線照射による硬化性に優れ、低粘度である(メタ)アクリレート組成物を見いだすため、及び特に木材被覆用塗料として使用した場合、木材との密着性に優れる(メタ)アクリレート組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式〔1〕で示される(メタ)アクリレート97~60重量%と、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート3~40重量%からなり、その重合硬化物のガラス転移温度が-10~50℃であることを特徴とする低粘度速硬化性(メタ)アクリレート組成物に関する。

【0005】

【化1】



である。)

以下本発明を詳細に説明する。

50 【0007】〇式〔1〕で示される化合物

本発明の必須成分である上記式〔1〕で示される化合物において、R¹はH又はCH₃である。nはエチレンオキサイドの平均付加モル数であり、1～9の数でなければならない。nが1未満の場合、(メタ)アクリル酸エステル特有の刺激臭が発生し、又硬化性が悪化し、他方nが9を越える場合は、硬化性が悪化し、塗膜強度が不足することがある。又、R²は炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。R²が炭素数16より大きい化合物を使用する場合には、硬化性が低下し、塗膜の強度も低下する。尚、式〔1〕で示される(メタ)アクリレートのエチレンオキサイド部分を、エチレンオキサイド以外のアルキレンオキサイド、例えばプロピレンオキサイドで置き換えた(メタ)アクリレートからなる組成物は、硬化性が低下する。

【0008】式〔1〕で示される(メタ)アクリレートは、アルキルアルコールにエチレンオキサイドが1～9モル付加したアルコールと(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレートである〔以下アルキルEO変性(メタ)アクリレートという〕。

【0009】式〔1〕において、R²が脂肪族炭化水素基である化合物の具体例としては、メチルEO変性(メタ)アクリレート、エチルEO変性(メタ)アクリレート、プロピルEO変性(メタ)アクリレート、ブチルEO変性(メタ)アクリレート、ヘキシルEO変性(メタ)アクリレート、オクチルEO変性(メタ)アクリレート、ノニルEO変性(メタ)アクリレート、デシルEO変性(メタ)アクリレート、イソデシルEO変性(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルEO変性(メタ)アクリレート及びラウリルEO変性(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0010】式〔1〕において、R²が脂環族炭化水素基である化合物の具体例としては、シクロヘキシルEO変性(メタ)アクリレート、置換シクロヘキシルEO変性(メタ)アクリレート、イソボルニルEO変性(メタ)アクリレート、ノルボルニルEO変性(メタ)アクリレート及びテトラヒドロフルフリルEO変性(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0011】式〔1〕において、R²が芳香族炭化水素基である化合物の具体例としては、フェニルEO変性(メタ)アクリレート、メチルフェニルEO変性(メタ)アクリレート、ノニルフェニルEO変性(メタ)アクリレート、p-クミルフェニルEO変性(メタ)アクリレート、ナフチルEO変性(メタ)アクリレート及びベンジルEO変性(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリレートは、組成物に二種類以上を配合することもできる。

【0012】○2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート

本発明の組成物における、他方の必須成分の2個以上の

(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートとしては、2個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート、3個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート、4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート、及びオリゴマーである、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。本発明の組成物において、これらの(メタ)アクリレートは2種以上を使用することもできる。

【0013】2個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)

アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールEO変性ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジ(メタ)アクリレート〔PO:プロピレンオキサイド、以下同様〕、ビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA PO変性ジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAPO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのエポキシ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジグリシジルエーテルのエポキシ(メタ)アクリレート及びKAYARAD MANDA〔日本化薬(株)製〕が挙げられる。

【0014】3個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンEO変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリンPO変性トリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールEO変性トリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールPO変性トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートとしては、ベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトール

5

EO変性テトラ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールPO変性テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0016】2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートは、通常分子量1500以下のオリゴマーを使用する。

【0017】2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するポリエステル(メタ)アクリレートとしては、多価アルコールと多塩基酸或いは多塩基酸無水物〔以下多塩基酸(無水物)と記載する〕と(メタ)アクリル酸とをエステル化反応によって得られるものを挙げることができる。具体例としては、マレイン酸(無水物)とエチレングリコールとのポリエステルジオールのポリエステルジ(メタ)アクリレート、フタル酸(無水物)とジエチレングリコールとのポリエステルのポリエステル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸(無水物)とジエチレングリコールとのポリエステルジオールのジ(メタ)アクリレート、アジピン酸とトリエチレングリコールとのポリエステルジオールのジ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸(無水物)とジエチレングリコールとのポリエステルポリオールのポリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらのポリエステル(メタ)アクリレートは市販されており、アロニックスM-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500、同M-7100、同M-7200、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-8530、同M-8560、同M-9050〔いずれも東亞合成化学工業(株)製〕等がある。

【0018】2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートとしては、多価アルコール、多価イソシアネート及び水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られる化合物を挙げることができる。本発明では、特に多価アルコールと多価イソシアネートとを反応させポリウレタンポリオールを製造した後、該ポリウレタンポリオールと水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ブロビレングリコール、1,4-ブチレングリコール及び1,6-ヘキシレングリコール等のポリオール、又はアジピン酸、セバシン酸、マレイン酸及びテレフタル酸等の有機多塩基酸と前記ポリオールとの反応物であるポリエステルポリオール、並びにポリエチレンオキサイド、ポリブロビレンオキサイド及びポリブチレンオキサイド等のポリエーテルポリオール等が挙げられる。多価イソシアネートとして

6

は、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート及び1,9-ノナンジオールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのウレタン(メタ)アクリレートは市販されており、例えばアロニックスM-1100、同M-1200、同M-1210、同M-1310、同M-1600〔いずれも東亞合成化学工業(株)製〕、紫光UV-1700B、同UV-2000B、同UV-2010B、同UV-2580B、同UV-2700B、同UV-3000B、同UV-4200B、同UV-7000B、同UV-7210B、同UV-7550B〔いずれも日本合成化学(株)製〕、EbecrylEB-210、同EB-4827、同EB-6700、同EB-220、同EB-230、同EB-270、同EB-8804、同EB-1290K〔いずれもダイセルUCB(株)製〕等がある。

【0019】○配合割合

本発明の組成物において、式[1]で示される(メタ)アクリレートの含有量は97~60重量%で2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートの含有量は3~40重量%でなければならない。式[1]で示される(メタ)アクリレートの含有量、又は2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートの含有量がこれらの範囲を外れる場合には、硬化性が低下し、さらに組成物を木材被覆用塗料として使用した場合、密着性が低下する。

【0020】本発明の組成物は低粘度であり、スプレー塗装や真空塗装に適した200cps/25℃以下、更には100cps/25℃以下とすることができる。

【0021】○ガラス転移温度

本発明の組成物は、その重合硬化物のガラス転移温度(以下Tgと略す)が-10~50℃でなければならない。Tgが-10℃未満である場合には、組成物の硬化性が低下してしまうだけでなく、塗膜の強度が不足してしまい、又、Tgが50℃を越える場合には、硬化性が低下する。本発明において、Tgは粘弾性スペクトルのT_{an}δの最大値を示した際の温度を意味する。

【0022】○その他の成分

本発明の組成物は、そのままで種々の用途に使用可能であるが、必要に応じてその他の成分を配合することもできる。本発明の組成物を紫外線により硬化する場合には光重合開始剤、又熱により硬化させる場合には、熱重合開始剤を配合することができる。

7

【0023】本発明の組成物は、特に紫外線に対して優れた硬化性を示す。光重合開始剤としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オノン【イルガキュア651、チバガイギー(株)製】、1-ヒドロキシ-シクロヘキシリーフェニル-ケトン【イルガキュア184、チバガイギー(株)製】、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノ-1【イルガキュア907、チバガイギー(株)製】、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1【イルガキュア369、チバガイギー(株)製】、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-ブロパン-1-オノン【ダロキュア1173、メルク(株)製】、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブロパン-1-オノン【イルガキュア2959、チバガイギー(株)製】等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、オルトベンゾイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン類、2, 4-ジエチルチオキサントン【カヤキュアDETX-S、日本化薬(株)製】等のチオキサントン類、アントラキノン類及びその誘導体、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルオスフィンオキシド【ルシリンTPO、BASF(株)製】等のアシルスルフィンオキシド類等が挙げられる。光重合開始剤は組成物100重量部に対して0.01~2.0重量部配合することが好ましく、より好ましくは0.1~1.0重量部である。光重合開始剤は、必要に応じて2種類以上を組み合わせて使用することもでき、市販品としては、ダロキュア4265【メルク(株)製、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-ブロパン-1-オノン: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルオスフィンオキシド=1:1の組成物】等がある。さらに優れた硬化性が要求される場合には、光増感剤を光重合開始剤と併用することもできる。光増感剤としては、アミン類、尿素類、イオウ化合物、ニトリル類、リン化合物、窒素化合物又は塩素化合物等がある。

【0024】又、本発明に悪影響を与えない範囲で式[1]で示す(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリロイル基を1個有する(メタ)アクリレート、高粘度のアクリルオリゴマー、アクリルオリゴマー以外のポリエステル、ポリウレタンおよび不飽和ポリエステル等の樹脂を配合することもできる。この他、フィラー等の無機充填剤、流動性調整剤、レベリング剤、消泡剤、着色のための染料、顔料、艶を調節するための艶消し剤等を配合することもできる。これらを配合する場合は、本発明の組成物100重量部に対して、200重量部以下で配合することが好ましい。

【0025】○製造方法

本発明の組成物の製造方法としては、式[1]で示され

8

る(メタ)アクリレートと2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートとを、又は必要に応じて上記その他の成分と共に、常法に従い混合すれば良い。この場合、室温もしくは30℃~90℃に加温して行うのが好ましい。

【0026】○使用方法

本発明の低粘度速硬化(メタ)アクリレート組成物は、スプレー塗装、真空塗装又はロールコーティングによる塗装等の一般的な方法により基材に塗布した後、電子線又は10紫外線等の活性エネルギー線の照射により、又ラジカル重合触媒を常法に従い配合して室温或いは加熱により、硬化させることができる。

【0027】

【作用】本発明の組成物が優れた硬化性を示す理由は、その重合硬化物のTgが室温付近にあることにより、重合硬化時、特に紫外線による重合硬化時の発熱で重合反応中の塗膜がTg以上の温度になるため、反応中のラジカル種の運動性が活発化して反応が進みやすくなるためであると推測される。又、本発明の組成物は、重合硬化後室温で放冷されても、重合硬化物のTgが室温付近にあるため塗膜表面にべたつくことがなく、結果的に最も効率よくタックフリーの塗膜を与えることができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

○実施例1

アロニックスM-101【フェノールエチレンオキサイド2モル付加物のアクリレート、東亞合成化学工業(株)製、式[1]において、n=2、R¹=H、R²=フェニル基である化合物に該当する。】9.5部及びアロニックスM-305【ベンタエリスリトールトリアクリレート、東亞合成化学工業(株)製】5部を室温で混合して、組成物を製造した。得られた組成物を、以下の方法により評価した。それらの結果を表1に示す。

【0029】・粘度

25℃において、E型粘度計を使用して測定した。

【0030】・Tg

組成物100重量部に対して、光開始剤としてダロキュア1173【2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-フェニル-ブロパン-1-オノン、メルク(株)製】1重量部を添加混合した。ガラス板の上に置いた5.0mm×5mm、厚さ1mmの型に、得られた組成物を入れ、さらにガラス板を重ねた。これを60W/cm散光型高圧水銀灯【ユニキュアUVL-4000、ウシオ電機(株)製】を用い、ランプ高さ25cmで裏表3分づつ紫外線を照射した。得られた組成物の硬化物を型より取り出し、さらにランプ高さ20cmで裏表3分づつ紫外線を照射して完全に硬化させ試験体を作成した。得られた試験体を、岩本製作所(株)製VES-F-IIIを使用して粘弾性スペクトルを測定し、T_{an}δの最大

9

値を示した際の温度を測定し、これをTgとした。

【0031】・硬化性

組成物100重量部に対して、光開始剤として3重量部のダロキュア1173を添加混合した。得られた組成物を、ナラ板単板(10×20cm、厚さ1.5mm)に膜厚1.0ミクロンで塗布し、80W/cm集光型高圧水銀灯を一灯用い、コンベアスピード4.0m/minの条件下、水銀灯下を繰り返し通過させることにより硬化させた。硬化性としては、塗膜表面のタックが無くなるまでに有したバス回数(通過回数)で評価した。

【0032】・密着性

10 【表1】

*

	M-101 ^a	M-120 ^a	M-220 ^a	M-305 ^a	M-309 ^b	SP-1509 ^b	M-1600 ^c	Tg (°C)	硬化性 (バス)	柔軟良 の有無	粘度 (cps/25°C)	密着性 (×/100)
実施例 1	95			5				0	4	なし	13	52
2	80			20				15	4	✓	31	63
3		70			30			-7	5	✓	15	74
4		60			40			10	4	✓	20	68
5	70			10		20		30	2	✓	75	90
6	75			5			20	12	2	✓	90	85
7	30	40	20	10				18	3	✓	30	52

【0035】尚、表1における略号は以下の通りである。

- 1) M-101: アロニックスM-101、フェノールEO2モル変性アクリレート〔東亞合成化学工業(株)製〕。式[1]において、n=2、R¹=H、R²=フェニル基である化合物に該当する。
- 2) M-120: アロニックスM-120、2-エチルヘキシルEO2モル変性アクリレート〔東亞合成化学工業(株)製〕。式[1]において、n=2、R¹=H、R²=2-エチルヘキシル基である化合物に該当する。
- 3) M-220: アロニックスM-220、トリプロピレングリコールジアクリレート〔東亞合成化学工業(株)製〕。
- 4) M-305: アロニックスM-305、ペンタエリスリトールトリアクリレート〔東亞合成化学工業(株)製〕。
- 5) M-309: アロニックスM-309、トリメチロ

ールプロパントリアクリレート〔東亞合成化学工業(株)製〕。

- 6) SP-1509: リボキシSP-1509、ビスフェノールA型エポキシアクリレート〔昭和高分子(株)製〕。
- 7) M-1600: アロニックスM-1600。1分子中にアクリル基を2個有するウレタンアクリレート。ポリエーテルポリオール、脂肪族イソシアネート及び2-エチルヘキシルアクリレートとの反応物〔東亞合成化学工業(株)製〕。

【0036】○比較例1~10

表2に示す化合物を使用し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物を、実施例1と同様に評価した結果を表2及び同3に示す。

【0037】

【表2】

	M-101	M-111 ⁸⁾	M-120	M-220	M-305	M-309	Tg (°C)	硬化性 (A)	刺激臭 の有無	粘度 (cps/25°C)	密着性 (×/100)
比較例											
1	100						-8	>20	なし	10	0
2	50				50		91	15	✓	110	10
3			50			50	63	>20	✓	29	0
4				100			90	12	✓	10	5
5		80			20		54	>20	✓	110	10
6			90			10	-30	14	✓	8	8

【0038】

* * 【表3】

	NP10EA ⁹⁾	2-EHA ¹⁰⁾	M-117 ¹¹⁾	StEO2A ¹²⁾	M-305	M-309	Tg (°C)	硬化性 (A)	刺激臭 の有無	粘度 (cps/25°C)	密着性 (×/100)
比較例											
7	70				30		4	>20	なし	160	25
8		70				30	2	>20	あり	7	69
9			80		20		18	10	なし	37	22
10				70	30		2	>20	✓	45	5

【0039】尚、表2及び同3における略号は以下の通りである。

8) M-111 : アロニックスM-111、ノニルフェノールEO1モル変性アクリレート〔東亜合成化学工業(株)製〕。式[1]において、n=1、R¹=H、R²=ノニルフェニル基である化合物に該当する。

9) NP-10EA : ライトアクリレートNP-10EA、ノニルフェノールEO10モル変性アクリレート〔共栄社油脂化学(株)製〕。

10) 2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

11) M-117 : アロニックスM-117、ノニルフェノールPO2.5モル変性アクリレート〔東亜合成化

学工業(株)製〕。

12) StEO2A : ステアリルEO2モル変性アクリレート

【0040】

【発明の効果】本発明の(メタ)アクリレート組成物は、低粘度でありながら速硬化性を有し、特に活性エネルギー線の照射によって速やかに硬化するものであり、かつ(メタ)アクリル酸エステル特有の刺激臭もないため、生産性を著しく向上させることができ、例えばインキ、塗料、接着剤の用途に使用することができ、特に木材被覆用塗料として有用なものであり、その工業的価値はきわめて大きい。